

Tekniikan kandidaatintyö

Näytteiden esikäsittely nestekromatografiassa sellutehtaan jätevesien tutkimuksessa

Lappeenranta 2019

Meeri Häyrynen

LUT School of Engineering Science

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

TEKNIIKAN KANDIDAATINTYÖ

Meeri Häyrynen

Näytteiden esikäsittely nestekromatografiassa sellutehtaan jätevesien tutkimuksessa

Kandidaatintyö

2019

Ohjaajat: Maaret Paakkunainen, LUT

Liisa Puro, LUT

Noora Haatanen, XAMK

Jenna Raunio, XAMK

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tekijä: Meeri Häyrynen

Nimi: Näytteiden esikäsittely nestekromatografiassa sellutehtaan jätevesien tutkimuksessa

Kandidaatintyö 2019

28 sivua, 2 kuvaa ja 4 taulukkoa

Työn ohjaajat: Maaret Paakkunainen (LUT), Liisa Puro (LUT), Noora Haatanen (XAMK) ja Jenna Raunio (XAMK)

Hakusanat: korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC), ionikromatografia (IC), massaspektrometria (MS), esikäsittely, sellutehdas, jätevesi

Selluteollisuudessa syntyy merkittäviä määriä jätevettä, jonka ominaisuudet riippuvat esimerkiksi käytetystä raaka-aineesta ja massan valmistusmenetelmästä. Jätevedet voivat sisältää haitallisia aineita, kuten esimerkiksi sellun valkaisuun käytetyistä kemikaaleista peräisin olevia klooriyhdisteitä. Vesistöihin joutuessaan ne ovat eliöille myrkyllisiä. Jotta jätevesien ympäristövaikutuksia voidaan vähentää ja niiden puhdistusmenetelmiä kehittää, on jäteveden sisältämien yhdisteiden tarkka karakterisointi välttämätöntä. Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää jätevesinäytteille vaadittava esikäsittely AOX-yhdisteiden, alumiinin sekä kloridi- ja sulfaatti-ionien määrittämiseksi nestekromatografisesti. Analyysilaitteistoon kuuluu korkean erotuskyvyn nestekromatografi ja ionikromatografi, jotka ovat yhteydessä massaspektrometriin. Tutkittava jätevesi on sellutehtaan biologisesti käsiteltyä jätevettä. Työn teoriaosuudessa kerrotaan ensin kyseisen laiteyhdistelmän toiminnasta ja sen osista erikseen, ja kirjallisuuskatsauksessa esitetään aiempia aiheesta tehtyjä tutkimuksia. Aiempien tutkimusten perusteella todettiin, että AOX-yhdisteiden määrittämiseksi esikäsittelymenetelmäksi soveltuu parhaiten kiinteäfaasiuutto. Kloridi- ja sulfaatti-ionien kvantitatiivista määrittystä varten biologisesti käsitellyt jätevesinäytteet tulee laimentaa ennen analyysiä vedellä, josta liuenneet kaasut on poistettu. Alumiinin tunnistaminen vaatii kompleksien muodostamista esimerkiksi jälkikolonissa. Näytteiden pH vaikuttaa siihen, millaisia komplekseja alumiini muodostaa vesiliuoksessa.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology

School of Engineering Science

Chemical Engineering

Author: Meeri Häyrynen

Title: Sample pretreatment in liquid chromatography in pulp mill wastewater research

Bachelor's Thesis 2019

28 pages, 2 figures and 4 tables

Supervisors: Maaret Paakkunainen (LUT), Liisa Puro (LUT), Noora Haatanen (XAMK) and Jenna Raunio (XAMK)

Keywords: high-performance liquid chromatography (HPLC), ion chromatography (IC), mass spectrometry (MS), pretreatment, pulp mill, wastewater

In the pulp industry, significant amounts of wastewater are generated, whose properties depend, for example, on the used raw material and the type of the pulping process. Wastewater may contain harmful substances, such as chlorinated compounds that originate from chemicals that are used for bleaching. These compounds can cause toxic effects on aquatic species in the receiving waters. In order to reduce the environmental impact of wastewater and develop their purification methods, it is necessary to accurately characterise them. This bachelor's thesis aims to determine the pretreatment required for wastewater samples for the determination of AOX, aluminium, chloride ions and sulphate ions by liquid chromatography. The analytical procedure includes a high-performance liquid chromatograph and an ion chromatograph which are connected to a mass spectrometer. The wastewater of interest is biologically treated effluent of a pulp mill. First, the theoretical part of the thesis explains the operation of the analytical procedure and its parts separately. The literature review presents previous studies on the subject area. It was found that the best pretreatment method for determining AOX is solid phase extraction. For the quantitative determination of chloride and sulphate ions, biologically treated wastewater samples should be diluted with degassed pure water prior to analysis. Identification of aluminium requires the formation of complexes, for instance, in a post column. The pH of the samples has an impact on the complexes that aluminium forms in aqueous solutions.

TERMI- JA LYHENNELUETTELO

AOX	Adsorbable organic halides	Halogenoidut orgaaniset yhdisteet
COD	Chemical oxygen demand	Kemiallinen hapenkulutus
DAD	Diode array detector	Diodirividetektori
HPLC	High-performance liquid chromatography	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
IC	Ion chromatography	Ionikromatografia
LC	Liquid chromatography	Nestekromatografia
LLE	Liquid-liquid extraction	Neste-nesteuutto
MS	Mass spectrometry	Massaspektrometria
SPE	Solid-phase extraction	Kiinteäfaasiuutto
UHPLC	Ultra-high performance liquid chromatography	Ultrakorkean erotuskyvyn nestekromatografia
Gradienttieluutio		Eluutio, jonka aikana ajo-olosuhteita muutetaan
Lineaarinen alue (engl. linear range)		Mittausalue, jolla signaalin taso on suoraan verrannollinen analyytin pitoisuuteen
m/z-suhde (engl. m/z ratio)		Massan ja varauksen välinen suhde
Nollavesi (engl. whitewater)		Paperinvalmistusprosesseissa käytettävä kiertovesi

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO.....	6
2 ANALYYSILAITTEISTO.....	7
2.1 Korkean erotuskyvyn nestekromatografia.....	7
2.2 Ionikromatografia.....	10
2.3 Detektorit.....	11
2.3.1 UV-Vis-spektrometri.....	11
2.3.2 Johtokykydetektori.....	12
2.3.3 Amperometrinen detektori.....	12
2.3.4 Massaspektrometri.....	12
3 METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN ESIKÄSITTELY.....	13
3.1 Selluteollisuuden jätevedet.....	13
3.1.1 Sellutehtaan biologisesti käsitelty jätevesi.....	14
3.2 Esikäsittelymenetelmät.....	14
3.2.1 Neste-nesteuutto.....	15
3.2.2 Kiinteäfaasiuutto.....	15
3.2.3 Suodatus.....	16
3.3 Tutkittavat yhdisteet.....	16
3.3.1 Halogenoidut orgaaniset yhdisteet.....	16
3.3.2 Kloridi- ja sulfaatti-ioni.....	19
3.3.3 Alumiini.....	21
4 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	24

1 JOHDANTO

Selluteollisuus tuottaa merkittäviä määriä jätevettä, jonka ominaisuudet riippuvat esimerkiksi käytetyistä raaka-aineista, massan valmistusmenetelmästä sekä lopputuotteen vaatimuksista. Nämä jätevedet voivat sisältää haitallisia aineita, kuten myrkyllisiä klooriyhdisteitä, jotka aiheutuvat sellun kloorivalkaisusta (Sullivan & Douek 1998). Klooria sisältävien valkaisuaineiden sivutuotteina syntyy mm. kloridi-ioneja ja valkaisuaineiden reagoissa orgaanisten aineiden kanssa syntyy halogenoituja orgaanisia yhdisteitä (AOX) (Bajpai 2012). Sellunvalmistuksessa käytetään myös useita rikkipitoisia yhdisteitä, joista voi aiheutua ympäristöongelmia (Stephenson, Branion & Pinder 1993). Jätevesien sisältämä alumiini aiheuttaa ympäristöön vapautuessaan esimerkiksi vesistöjen happamoitumista (Motellier & Pitsch 1994). Näille yhdisteille on asetettu tiukkoja päästörajoja. Jotta jätevesien puhdistusta voidaan kehittää, tulee jätevesinäytteet karakterisoida huolellisesti eli tunnistaa niiden sisältämät tärkeimmät yhdisteet ja määrittää niiden pitoisuudet. (Bajpai 2012)

Jätevesien sisältämiä yhdisteitä on analysoitu esimerkiksi neste- ja kaasukromatografisilla menetelmillä. Jätevesi voi sisältää yhdisteitä, jotka häiritsevät tutkittavien yhdisteiden analysointia tai vahingoittavat kromatografilaitteistoa. Tämän vuoksi sen kromatografinen analysointi vaatii näytteiden esikäsittelyä. Mahdollisia esikäsittelymenetelmiä ovat esimerkiksi suodatus ja erilaiset uuttomenetelmät, kuten neste-nesteuutto ja kiinteäfaasiuutto. (Lacorte, Latorre, Barceló, Rigol, Malmqvist & Welander 2003)

Tämän kandidaatintyön toimeksiantajana on Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun tutkimusyksikkö, Kuitulaboratorio, jossa tutkitaan muun muassa paperi- ja selluteollisuuden jätevesien käsittelyä. Työn tavoitteena on selvittää, kuinka sellutehtaan jätevesinäytteet tulee esikäsitellä, jotta niitä voidaan analysoida kromatografisesti valittujen yhdisteiden tunnistamiseksi. Nämä yhdisteet ovat sulfaatti-, alumiini- ja kloridi-ioni sekä klooriyhdisteet (AOX). Referenssivetenä käytetään sellutehtaan biologisesti käsiteltyä jätevettä.

Teoriaosuudessa tarkastellaan ensin ionikromatografian (IC), korkean erotuskyvyn nestekromatografian (HPLC) ja massaspektrometrin (MS) sekä näiden yhdistelmien (IC/HPLC-MS) toimintaperiaatteita. Tämän jälkeen käsitellään sellu- ja paperiteollisuuden jätevesiä yleisellä tasolla sekä selvitetään yleisimmät näytteenkäsittelymenetelmät. Kirjallisuuskatsauksessa sellutehtaan biologisesti käsitellyille jätevesinäytteille selvitetään vaadittavat esikäsittelymenetelmät valittujen yhdisteiden määrittämiseksi aiempien tutkimusten pohjalta.

2 ANALYYSILAITTEISTO

Kromatografia, joka tulee kreikankielisistä sanoista väri (chroma) ja kirjoittaa (graphein), on yhteisnimitys monelle erilaiselle erotusmenetelmälle (Higson 2004, 211). Se on laajalti käytetty analyysimenetelmä, joka perustuu näytteen komponenttien erilaisiin liukoisuuksiin kahden eri faasin välillä. Nämä faasit ovat stationäärifaasi eli paikallaan pysyvä faasi ja eluentti eli liikkuva faasi. (Higson 2004, 211-212; Lehtonen ja Sihvonen 2004, 137-138) Eri komponentit voidaan tunnistaa ja erottaa toisistaan niiden eluentissa ja stationäärifaasissa viipymän ajan perusteella. Komponentit, jotka eivät reagoi stationäärifaasin kanssa, poistuvat kolonnista nopeasti, ja vastaavasti stationäärifaasin kanssa reagoivat komponentit hitaasti. (Higson 2004, 212) Kromatografiaa voidaan soveltaa esimerkiksi biokemiassa, orgaanisessa ja epäorgaanisessa kemiassa, sekä monenlaisessa tutkimuksessa ja laadunvalvonnassa. Tutkittava näyte voi olla niin neste- kuin kaasumainenkin aine. (Horvath 1980, 2-3)

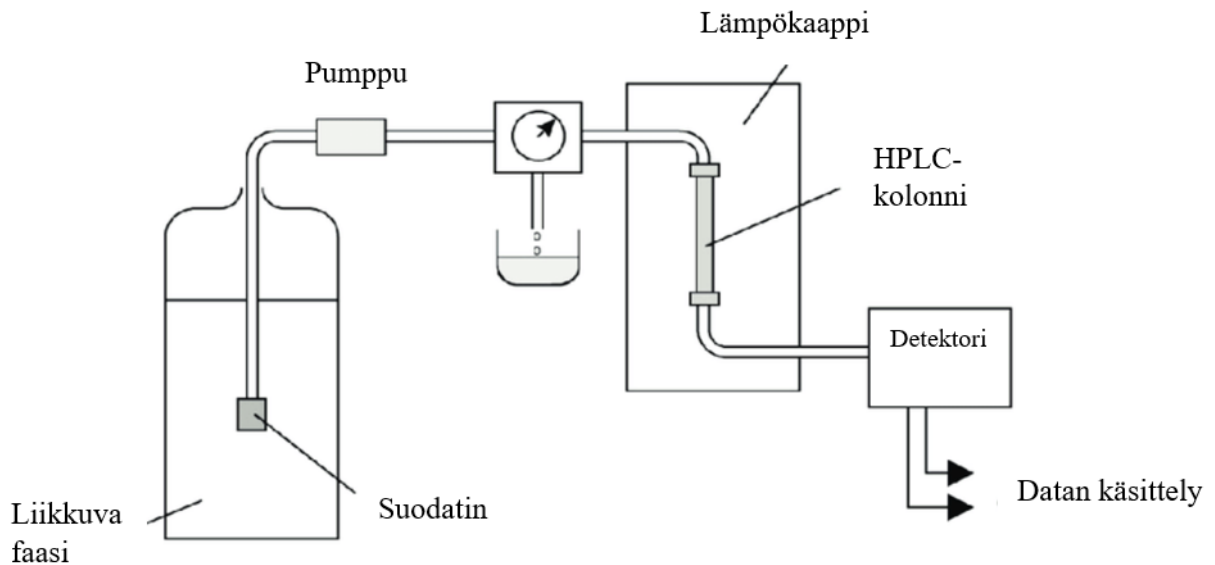
Tässä työssä selvitetään vaadittava esikäsittely tutkittavien komponenttien tunnistamiseksi laiteyhdistelmällä, jossa korkean erotuskyvyn nestekromatografi ja ionikromatografi ovat yhteydessä massaspektrometriin. Massaspektrometrin lisäksi käytettävissä olevia detektoreita ovat UV-Vis-detektori, johtokykydetektori ja amperometrinen detektori.

2.1 Korkean erotuskyvyn nestekromatografia

Nestekromatografia on yhteisnimitys kromatografisille menetelmille, joissa eluenttina on neste (Braithwaite & Smith 1985, 212). Nämä menetelmät voidaan luokitella useaan ryhmään käytetyn stationäärifaasin ja erotusmekanismin mukaan. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 147) Neljä pääluokkaa ovat neste-neste-, kiinteä-neste-, ioninvaihto- ja kokoekskluusiokromatografia (Skoog, Holler & Nieman 1998, s. 757). Kiinteä-nestekromatografiassa stationäärifaasi on kiinteä, kun taas neste-nestekromatografiassa se on kiintoaineeseen sidottu neste (Poole & Poole 1991, 393). Ioninvaihtokromatografiassa stationäärifaasina on ioninvaihtaja. (Lehtonen ja Sihvonen 2004, 147-150) Kokoekskluusiokromatografiassa komponentit erottuvat niiden molekyylikoon perusteella (Skoog et al. 1998, s. 757).

Laajimmin analyyttien tunnistamiseen monimutkaisista seoksista käytetty kromatografinen menetelmä on HPLC. HPLC on lyhenne sanoista High-Performance Liquid Chromatography, eli korkean erotuskyvyn nestekromatografia. Sitä voidaan joissain tapauksissa käyttää myös tuotteiden tai yhdisteiden puhdistukseen. Menetelmässä nestemäinen eluentti johdetaan kiinteän, hienojakoisen stationäärifaasin läpi korkeassa paineessa, mikä mahdollistaa sen, että saavutetaan lyhyessäkin ajassa hyvin selektiivisiä erotustuloksia. (Higson 2004, 230)

HPLC-laitteiston osat ovat eluenttisäiliö, pumppu, injektori, kolonni ja detektori sekä tietokone datankäsittelyä varten. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 147). Eluentin johtaminen stationäärifaasin läpi tapahtuu pumpun avulla. Pumpun toiminnan tulisi olla tasaista ja sen tulisi pitää liuotimen liike pulssittomana vakiona pysyvässä paineessa. (Higson 2004, 231) Näyte syötetään injektorin kautta kolonniin (Lehtonen & Sihvonen 2004, 147). Erottuminen tapahtuu kolonnissa, ja detektorilla havaitaan erottuneet komponentit (Higson 2004, 231; Lehtonen & Sihvonen 2004, 147). Kaaviokuva HPLC-laitteistosta esitetään kuvassa 1.



Kuva 1 Kaaviokuva yksinkertaistetusta HPLC-laitteistosta (Higson 2004, 231)

Jotta HPLC:ssä käytettävät kolonnit kestäisivät korkean paineen, ne ovat yleensä pakattu ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin putkiin. Analyttisessä erotuksessa käytetään tavallisesti kokonaan huokoisesta materiaalista koostuvaa stationäärifaasia, jonka partikkelikoko on välillä 3-10 μm . Laajimmin käytetty materiaali on silika, jonka adsorptio-ominaisuudet ovat erittäin hyvät. Silikapartikkeleiden ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa niiden pinnalla olevien silanoliryhmien kemiallisella käsittelyllä. Pinnalle voidaan sitoa esimerkiksi esteriryhmiä tai polymeerikerros. (Higson 2004, 237-239) Kolonnin suorituskykyyn vaikuttaa sen pituus, stationäärifaasin partikkelikoko ja eluentin virtausnopeus (Horvath 1980, 275). Partikkelikoon tulisi olla mahdollisimman yhtenäinen, sillä se vaikuttaa merkittävästi erotuskykyyn ja toistettavuuteen. (Higson 2004, 237) Myös partikkeleiden muoto vaikuttaa erotustehokkuuteen. Pyöreät partikkelit voidaan pakata hyvin tasaisesti ja tiiviisti, minkä vuoksi ne soveltuvat stationää-

rifaasiin parhaiten (Lehtonen & Sihvonen 2004, 150). Kolonnin suorituskykyä voidaan parantaa esimerkiksi pienentämällä eluutin virtausnopeutta erityisesti sovelluksissa, joihin sisältyy vain muutamia erotuksia yksittäisistä näytteistä (Horvath 1980, 275).

HPLC:ssa käytettyjä detektoreita on useita erilaisia, kuten UV-Vis-detektori, fluoresenssidekatori, amperometrinen detektori, johtokykydetektori, infrapunadetektori ja massaspektrometri. (Higson 2004, 232). Ne voidaan jakaa kahteen ryhmään, joista ensimmäiseen kuuluvat ne detektorit, jotka tunnistavat eri aineet niiden erityisominaisuuksien perusteella. Esimerkiksi UV-Vis-detektori, joka on yksi käytetyimmistä detektoreista, on tällainen (Higson 2004, 232; Braithwaite & Smith 1985, 219). Toiseen ryhmään kuuluvat detektorit havaitsevat kolonnin ulostulovirran bulkkiominaisuuksien muutoksia, eli mittaavat liuoksen tiettyä fysikaalista ominaisuutta verrattuna puhtaaseen liikkuvaan faasiin (Braithwaite & Smith 1985, 219, Poole & Poole 1991, 568). Tällaisia detektoreita ovat esimerkiksi taitekertoimen muutosta eluentissa rekisteröivä taitekerroindetektori sekä johtokykydetektori (Poole & Poole 1991, 568). Bulkkiominaisuuksia havaitsevat detektorit ovat monikäyttöisempiä, mutta yleensä vähemmän herkkiä kuin aineiden tiettyä ominaisuutta mittaavat detektorit (Braithwaite & Smith 1985, 219; Poole & Poole 1991, 568).

Detektori valitaan yleensä liuennan aineen ominaisuuksien perusteella. (Braithwaite & Smith 1985, 219). Erilaisten detektorien vertailu esitetään taulukossa I. Linearisella alueella tarkoitetaan taulukossa I analyytin pitoisuusaluetta, jolla kalibrointikäyrä on suora. Tällä alueella mitaussignaalin taso on suoraan verrannollinen analyytin pitoisuuteen. (Jaarinen & Niiranen 2005, 18) Gradienttijaossa eluutin koostumusta muutetaan ajon aikana. Haastavissa erotuksissa haluttuihin tuloksiin päästään usein vain gradienttieluutiolla. (Braithwaite & Smith 1985, 232) Eluutio kolonnin sisällä voi tapahtua myös isokraattisesti tai muuttaen ajo-olosuhteita vaihteittain. Isokraattisessa eluutiossa olosuhteet pysyvät vakioina. (Braithwaite & Smith 1985, 87-88)

Taulukko I HPLC-sovelluksissa käytettyjen detektoreiden tyypillisiä ominaisuuksia (Lehtonen & Sihvonen 2004, 149)

Detektori	Sovellusalue	Lineaarinen alue	Gradienttiajo
Taitekerroindetektori	Hyvin laaja	10^4	Ei sovellu
Johtokykydetektorit	Suppea	10^5	Soveltuu huonosti
UV-Vis-spektrometri	Laaja	10^5	Soveltuu hyvin
Fluoresenssi	Rajattu	10^4	Soveltuu hyvin
Amperometriset detektorit	Rajattu	10^6	Soveltuu huonosti
Kulometriset detektorit	Rajattu	10^6	Soveltuu huonosti
Massaspektrometri	Laaja	Hyvin laaja	Soveltuu hyvin

Taulukosta I nähdään, että UV-Vis-spektrometri ja massaspektrometri soveltuvat hyvin gradienttiajoon ja niiden lineaarinen alue sekä sovellusalue ovat laajat. Amperometristen detektorien sekä johtokykydetektorien lineaarinen alue on hyvin laaja, mutta ne eivät sovellu gradienttiajoon. Näistä detektoreista kerrotaan tarkemmin luvussa 2.3.

HPLC:tä parempi erotustehokkuus ja herkkyys voidaan saavuttaa niin sanotulla ultrakorkean erotuskyvyn nestekromatografialla (UHPLC). Menetelmässä korkea erotustehokkuus saavutetaan käyttämällä stationäärifaasissa pienempiä partikkeleita kuin HPLC:ssä tyypillisesti. Eluentin virtausnopeutta säätämällä päästään korkeampiin paineisiin. Koska eluentti virtaa nopeammin, on UHPLC myös nopeampi analyysimenetelmä kuin HPLC. (Swartz 2005) Tämä lisää kuitenkin haasteita esikäsittelylle, sillä partikkelikoon ollessa hyvin pieni kolonni likaantuu helposti.

2.2 Ionikromatografia

Ionikromatografia kuuluu nestekromatografisten menetelmien laajaan kirjoon (Small 1989, 11). Ionikromatografiassa käytetyt laitteistot ovat pääpiirteiltään samankaltaisia kuin korkean erotuskyvyn nestekromatografiassa, mutta stationäärifaasina on ioninvaihtaja (Lehtonen ja Sihvonen, s. 150). Laajimmin stationäärifaasina käytettyjä ioninvaihtajia ovat ioninvaihtohartsit (Small 1990, 41), jotka voidaan jakaa kahteen pääluokkaan; anionin- ja kationinvaihtohartseihin (Nasef, & Ujang 2011). Nykyisin IC:ssa yleisimmin käytetyt ioninvaihtajat ovat silika- ja

styreenipohjaiset orgaaniset polymeerit (Small 1989, 42). Detektorina IC:ssa käytetään yleisimmin johtokykydetektoria (Lehtonen & Sihvonen 2004, 150). IC soveltuu epäorgaanisten kationien ja anionien tutkimiseen erilaisista liuoksista. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 150) Menetelmällä voidaan analysoida esimerkiksi erilaisia jätevesi-, juomavesi-, ja kemikaalinäytteitä. (Small 1990, 5)

2.3 Detektorit

Kromatografissa eri aineiden tunnistaminen tapahtuu detektorin avulla (Lehtonen & Sihvonen 2004, 148). Käytettävissä olevat detektorit ovat UV-Vis-detektori, johtokykydetektori, amperometrinen detektori ja massaspektrometri.

2.3.1 UV-Vis-detektori

UV-Vis-detektori mittaa absorbanssin muutosta, kun liennut aine kulkee virtauskennon läpi (Braithwaite & Smith 1985, 219). Absorbanssi riippuu lineaarisesti analyyttien pitoisuuksista (Lehtonen & Sihvonen 2004, 216). Menetelmässä hyödynnetään nimensä mukaisesti UV-valon ja näkyvän valon aallonpituuksia. UV-Vis-detektorit ovat herkkiä, niiden vastealue on laaja, ja menetelmällä voidaan havaita monia erilaisia analyyttejä. Menetelmän tarkkuus riippuu siitä, kuinka voimakkaasti näyte absorboi säteilyä tietyllä aallonpituusalueella. Analyytillä on oltava kromoforeja, jotka absorboivat valoa UV-säteilyn tai näkyvän valon aallonpituuksilla. Kromoforeja voivat olla esimerkiksi tyydyttymättömät kaksoissidokset, molekyylin bromi-, jodi- tai rikkipitoiset osat tai karbonyyliryhmät. (Higson 2004, 232)

Useimmat UV-Vis-detektorit koostuvat valonlähteestä, yhdestä tai useammasta valodiodista eli fotodiodista ja virtauskennosta, jonka läpi eluentti kulkee. Valonlähde voi olla joko monokromaattinen tai sen aallonpituutta voidaan muuttaa. Useampia eri analyyttejä voidaan tunnistaa laitteilla, joissa aallonpituus on muuttuva. Monokromaattisia valonlähteitä ovat esimerkiksi matalapaineiset elohopeahöyrylamput, mutta yleisimmin käytetään volframilamppua yhdessä deuteriumlampun kanssa jatkuvan emissiospektrin aikaansaamiseksi aallonpituusalueella 200 - 900 nm. Sen jälkeen kapea aallonpituusalue haluttujen yhdisteiden tunnistamiseksi saadaan aikaan monokromaattorin tai diffraktiohilan avulla. (Higson 2004, 232)

Toinen monissa HPLC- ja IC-sovelluksissa käytetty detektori, joka havaitsee absorptio UV- ja näkyvän valon aallonpituusalueella, on diodirividetektori (DAD). Se eroaa perinteisestä UV-Vis-detektorista siten, että diodirividetektorissa on useita vierekkäin asennettuja valodiodeja, joiden avulla saadaan tietoa samanaikaisesti laajalta aallonpituusalueelta. (Hitachi High-Technologies Corporation)

2.3.2 Johtokykydetektori

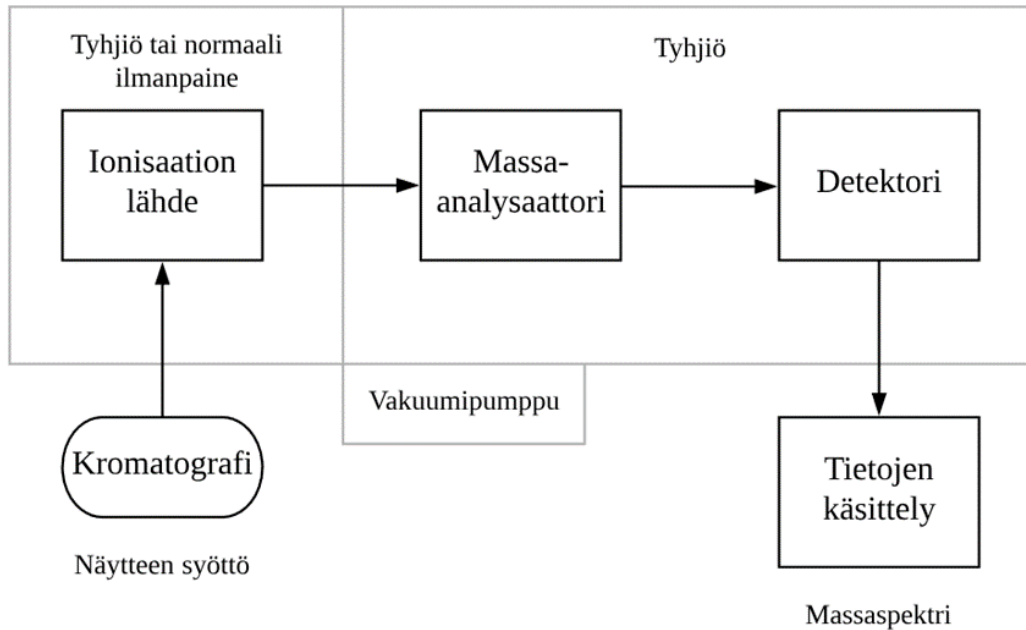
Johtokykydetektori mittaa kolonnista eluoituneen liikkuvan faasin johtokykyä. Ionipitoisuus vaikuttaa lineaarisesti johtavuuteen; mitä suurempi ionien konsentraatio on, sitä suurempi on elektrodien välinen konduktiivisuus virtauskennossa (Dasgupta, Shelor & Liao 2013; Higson 2004, 235). Koska myös lämpötila vaikuttaa johtokykyyn, detektoreissa on oltava termostaattinen lämpötilan säätöominaisuus (Braithwaite & Smith 1985, 246). Eri ionit tunnistetaan niiden aikaansaamien piikkien avulla. Piikkien muoto riippuu spesifisestä ionista. (Dasgupta et al. 2013) Johtokykydetektoreissa liikkuvan faasin ionivahvuuden on oltava alhainen, jotta pystytään havaitsemaan pieniäkin määriä analyyttiä. Eluentin ionivahvuus aiheuttaa detektoriin taustakohinan, joka häiritsee analyyttien tunnistamista. Pieniä johtokyvyn muutoksia on vaikea havaita, jos kohina on suurta (Higson 2004, 235, Braithwaite & Smith 1985, 163-164).

2.3.3 Amperometrinen detektori

Amperometriset detektorit mittaavat sähkövirtaa, kun elektroaktiivinen analyytti joko pelkistetään tai hapetetaan elektrodilla, joka tunnetaan työelektrodina. Yleensä työelektrodina käytetään jotakin inerttiä metallia, kuten kultaa tai platinaa. Tällaiset detektorit sisältävät myös kaksi muuta elektrodia. Amperometrinen detektori soveltuu tapauksiin, joissa liikkuva faasi on riittävän konduktiivinen, jotta sähkövirta liikkuu elektrodien välillä. (Higson 2004, 234)

2.3.4 Massaspektrometri

Massaspektrometriassa kaasumaiset varautuneet ionit erotetaan niiden massan ja varauksen välisten suhteiden mukaan (Higson 2004, s. 282). Se on erittäin tehokas ja laajalti käytetty analyysimenetelmä, jonka avulla voidaan saada sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista tietoa orgaanisten ja epäorgaanisten komponenttien rakenteesta ja pitoisuuksista monimutkaisissa yhdisteissä, sekä komponenttien isotooppisesta rakenteesta ja isotooppien suhteellisista pitoisuuksista näytteessä. Massaspektrometriä käytetään yleensä siten, että se on yhteydessä toiseen analyysimenetelmään. Se voidaan yhdistää esimerkiksi HPLC-laitteistoon tai ionikromatografiin. Massaspektrometrejä on useita erilaisia, mutta niiden toiminta on peruseriaatteiltaan samankaltaista. Näyte syötetään laitteeseen sisään tulojärjestelmän kautta, jonka jälkeen se ionisoidaan. Ionit johdetaan sähkö- tai magneettikentän avulla toimivaan hiukkaskiihdyttimeen ja lajitellaan niiden massan ja varauksen välisen suhteen eli m/z -suhteen perusteella. Lopuksi eri ionit tunnistetaan saatavan massaspekttrin perusteella vertaamalla sitä datakirjaston spektreihin tietokoneen avulla. (Higson 2004, s. 248) Kuvassa 2 esitetään massaspektrometrilaitteiston osat.



Kuva 2 Massaspektrometrin olennaisimmat osat (Skoog et al. 1998, 255)

Massaspektri antaa tietoa näytteen molekyyllipainosta ja molekyyliarakenteesta ja sidosjärjestyksestä. (Poole & Poole 1991, 948-9) Spektrissä vaaka-akselilla ovat ionien m/z -suhteet, jotka osoittavat, mikä ioni on kyseessä. Pystyakselilla on ionien suhteellinen osuus näytteessä prosentteina, eli syntyneen piikin korkeus näyttää, kuinka paljon näytteessä on kyseistä ionia. Ionin, jota on runsaimmin, suhteellinen osuus on 100 prosenttia, ja sen aikaansaamaa piikkiä kutsutaan peruspiikiksi (engl. base peak). (Howe, Williams & Bowen 1981, 19)

3 METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN ESIKÄSITTELY

3.1 Selluteollisuuden jätevedet

Sellu- ja paperiteollisuudessa syntyy maailmanlaajuisesti teollisuudenaloista kolmanneksi eniten jätevettä metalli- ja kemikaaliteollisuuden jälkeen (Ashrafi, Yerushalmi & Haghghat 2015). Jätevesien koostumus vaihtelee käytetyn raaka-aineen ja valmistusprosessin mukaan (Buzzini and Pires 2007). Ne sisältävät tyypillisesti useita eri kemikaaleja mukaan lukien haitallisia aineita, kuten hartsihappoja ja klooria sisältäviä orgaanisia yhdisteitä. Vesistöihin joutuessaan nämä yhdisteet aiheuttavat rehevöitymistä ja ongelmia esimerkiksi kaloille ja pohja-eläille myrkyllisyytensä vuoksi. (Lindholm-Lehto, Knuutinen, Ahkola & Herve 2015)

Sellutehtailla jätevettä syntyy massanvalmistusprosessin eri vaiheissa. Epäpuhtauksia syntyy esimerkiksi puunkäsittelyssä, massan valmistuksessa, massan pesussa ja valkaisussa. Monet jätevesien sisältämistä epäpuhtauksista ovat peräisin sellukuitujen raaka-aineena käytetystä

puusta. Puu sisältää useita huonosti biohajoavia yhdisteitä, kuten ligniiniä ja uuteaineita. Jäteveden sisältämistä myrkyllisistä yhdisteistä suurin osa on peräisin massan valkaisuusta, sillä käytettävät valkaisuaineet ovat yleensä klooripohjaisia. (Pokhrel & Viraraghavan 2004)

Suurin osa haitallisista komponenteista saadaan poistettua nykyisillä puhdistusmenetelmillä, mutta osa niistä kulkeutuu vesistöihin ja maaperään. Ensimmäinen jäteveden puhdistusvaihe on primäärinen selkeytys, jota seuraa sekundäärinen käsittely. Sekundäärikäsittely toteutetaan yleensä biologisesti yleisimmin aktiivilieteprosessina. (Rigol, Latorre, Lacorte & Barceló 2002) Tertiäärisiä prosesseja käytetään sekundäärisen käsittelyn jälkeen jäteveden jatkokäsittelyyn tai värinpoistoon (Thompson et al. 2001). Kemiallinen hapenkulutus (COD), kiintoaineet (TSS) ja halogenoidut orgaaniset yhdisteet (AOX) ovat parametreja, jotka kuvaavat jäteveden laatua, ja joiden minimointiin pyritään jäteveden puhdistusprosessissa. Puhdistettu jätevesi voidaan käyttää tehtaalla uudelleen, jos se on tarpeeksi puhdasta, tai se voidaan vapauttaa ympäristöön, jos sen laatu täyttää ympäristövaatimukset. (Ashrafi et al. 2015)

3.1.1 Sellutehtaan biologisesti käsitelty jätevesi

Biologisessa käsittelyssä jäteveden värinpoiston lisäksi myös COD:ta vähennetään mikro-organismien, kuten bakteerien avulla (Ragunathan & Swaminathan 2003). Biologisilla puhdistamoilla voidaan poistaa n. 98 % jäteveden kokonaiskuormituksesta (Metsäteollisuus ry 2017). Referenssivetenä käytettävän sellutehtaan biologisesti käsitellyn jäteveden kemiallinen hapenkulutus eli COD-pitoisuus on 210 mg O₂/l. Tarkoituksena on selvittää vaadittava näytteen käsittely tästä jätevesimatriisista.

3.2 Esikäsittelymenetelmät

Analyysimenetelmän käyttö on aina helpompaa, kun esikäsittelyprosessi ottaa huomioon analyysin, näytemäärän ja valitun mittaustekniikan. Myös tulosten laatu riippuu näytteen esikäsittelystä. (Vieillescazes & Morante-Zarzero 2013) Usein näytettä on mahdotonta analysoida ilman esikäsittelyä, sillä näyte voi sisältää ainesosia, jotka joko häiritsevät analyysiä tai vaikeuttavat tulosten tulkintaa. Käsittelemätön näyte voi myös vahingoittaa laitteistoa esimerkiksi tukkimalla sen. Kromatografiassa esikäsittely parantaa tutkittavien yhdisteiden erottumista ja voi parantaa analyysin selektiivisyyttä ja toistettavuutta. (Suomi 2009, 10)

HPLC:ssa ja ionikromatografiassa häiriöitä voivat aiheuttaa esimerkiksi kolonnin tai detektorin ylikuormittuminen, aggregaattien eli molekyyliyhdistelmien muodostuminen näytteen eri komponenteista tai kiinnostavan komponentin eluoittuminen kolonnista samanaikaisesti jonkin toisen komponentin kanssa, jolloin muodostuu häiriöpiikkejä. Näytteen esikäsittely parantaa

kolonnin käyttöikä, herkkyyttä ja suorituskykyä. Esikäsitteilyn avulla myös piikkien päällekkäisyys kuvaajassa vähenee. Häiriöitä voidaan vähentää laimentamalla näytettä tai liuottamalla se johonkin liuottimeen, tai vaihtamalla kolonni kapasiteetiltaan parempaan tai detektori spesifisempään. Analyysiä häiritsevät komponentit voidaan poistaa myös kiinteäfaasiuuton (SPE) avulla. (Bukh 2018) Yleisimpiä esikäsitteilymenetelmiä ovat esimerkiksi neste-nesteuutto, kiinteäfaasiuutto ja suodatus. Seuraavissa luvuissa esitetään näiden menetelmien toimintaperiaatteet.

3.2.1 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutossa (Liquid-liquid extraction, LLE) kaksi toisiinsa liukenematonta nestefaasia, joista toinen sisältää näytteen, sekoitetaan keskenään, jolloin kiinnostavat analyytit siirtyvät alkuperäisestä liuottimesta toiseen (Suomi 2009, 46). Liukeneva aine jakautuu eri faaseihin siten, että aineen konsentraatioiden suhde eri nestekerroksissa on vakio. Yleensä faasit ovat vesifaasi ja jokin orgaaninen liuotin, kuten esimerkiksi eetteri tai heksaani. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 134) Uuttolaitteisto on yksinkertainen. Faasien sekoittaminen voidaan toteuttaa esimerkiksi uuttosuppilon avulla. (Suomi 2009, 48) Uuttosuppiloa, joka sisältää molemmat faasit, ravistetaan voimakkaasti ja faasien annetaan erottua (Higson 2004, 209). Tämän jälkeen alempana oleva tiheämpi faasi lasketaan ulos suppilosta, ja näytettä uutetaan uudelleen samalla liuottimella (Higson 2004, 209; Suomi 2009, 48). Lopuksi liuotinfraktiot yhdistetään. (Suomi 2009, 48)

Lacorten et al. (2003) mukaan neste-nesteuuttoa käytetään paperitehtaiden jätevesianalytiikassa yleensä orgaanisten aineiden määrittämiseen. Se mahdollistaa orgaanisten yhdisteiden uuttamisen koko näytteestä; sekä pienhiukkasista että sen liuenneista osista. Menetelmää on sovellettu esimerkiksi hartsi- ja rasvahappojen sekä klooriyhdisteiden, kuten kloorifenolien uuttamiseen. Myös neste-nestemikrouuttoa käyttäen metyyli-tert-butyylieetteriä on sovellettu hartsi- ja rasvahappojen määrittämiseen. (Lacorte et al. 2003) Neste-nestemikrouutossa liuottimen tarve on minimoitu, ja jopa 4 ml suodatettua näytettä voi riittää hartsi- ja rasvahappojen määrittämiseen (Lacorte et al. 2003; Sarafraz-Yazdi & Amiri 2010).

3.2.2 Kiinteäfaasiuutto

Kiinteäfaasiuutossa (engl. solid-phase extraction, SPE) näytteen annetaan laskeutua kiinteän faasin läpi. Kiinteänä faasina käytetään yleensä jauhemaista silikaa tai polymeerijauhetta, joka on pakattu pieniin kiinteäfaasiuuttoon tarkoitettuihin patruunoihin. Joissakin tapauksissa erotusta voidaan kiihdyttää ruiskuputkella aikaansaadun paineen avulla. Analyyttien erottuminen

nestemäisestä näytteestä kiinteäfaasiuutossa perustuu vuorovaikutukseen ja jakautumiseen kiinteän faasin kanssa van der Waalsin voimien mukaisesti, elektrostaattisesti, vetysidoksin tai joissain tapauksissa koon perusteella. (Higson 2004, 210)

Kiinteäfaasiuuttoa on Lacorten et al (2003) mukaan käytetty lipofiilisten uuteaineiden/epäpuhauksien, kuten sterolien, terpeenien ja alkyyliaromaattisten yhdisteiden, määrittämiseen sellu- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Kiinteäfaasimikrouuttoa ei ole vielä sovellettu paperiteollisuuden jätevesiin, mutta se on todettu tehokkaaksi menetelmäksi fenolien ja kohtuullisen hydrofobisten komponenttien analysoinnissa. (Lacorte et al. 2003)

3.2.3 Suodatus

Suodatusta voidaan käyttää esikäsitellyssä kiintoaineiden poistamiseen. Suodatintyyppejä ovat esimerkiksi ruiskusuodatin ja erilaiset suodatuskalvot. Suodatusalueet voidaan luokitella yleiseen suodatuksen (huokoskoko 1 mm-100 µm), mikrosuodatuksen (huokoskoko 100-1 µm) ja ultrasuodatuksen (huokoskoko <1 µm). (Suomi 2009, 20-21)

Lacorten et al. (2003) mukaan suodatusta on monissa tapauksissa käytetty esikäsitelymenetelmänä ennen uuttoa. Suodatuksen avulla voidaan poistaa näytteestä kiintoainepartikkelit, mikä parantaa uuton suorituskykyä. Esimerkiksi valkaisuun jätevedet, erityisesti suljetuissa vesikierröissä, sisältävät pienhiukkasia ja niissä voi syntyä mikrokuituja, jotka voivat vaikuttaa uuton tehokkuuteen, jos niitä ei poisteta. Suspendoituneiden kiintoaineiden ja partikkeleiden poistamiseksi paperitehtaan jätevesinäytteet tulee yleensä joko suodattaa esimerkiksi 0,45 µm:n suodattimen läpi tai sentrifugoida ennen uuttoa. Osa kiinnostavista komponenteista voi kuitenkin poistua näytteistä kiinteiden aineiden mukana suodatuksessa tai sentrifugoinnissa. (Lacorte et al. 2003)

3.3 Tutkittavat yhdisteet

3.3.1 Halogenoidut orgaaniset yhdisteet

Halogenoitujen orgaanisten yhdisteiden määrää jätevesissä kartoitetaan parametrin AOX (engl. adsorbable organic halides) avulla. Suurin osa sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien sisältämistä AOX-yhdisteistä syntyy, kun valkaisuprosessin aikana jäljelle jääneet ligniinit reagoivat kloorin tai klooria sisältävien valkaisuaineiden kanssa. (Bajpai 2012) Esimerkiksi kloorifenolit ovat AOX-yhdisteitä, jotka syntyvät kloorin ja sen hydrolysoitujen johdannaisen sitoutuessa ligniinin hajotessa muodostuviin fenolisiin yksiköihin (Butler & Dal Pont 1992). AOX-yhdisteet ovat yleensä myrkyllisiä vesiliöille ja voivat vaikuttaa laajalti koko ekosysteemiin

(Bajpai 2012). Tämän vuoksi niille on monissa maissa asetettu päästörajoituksia, jotka ovat vähitellen tiukentuneet (Savant, Abdul-Rahman & Ranade 2006).

Koska AOX-yhdisteet liukenevat helposti, niitä voidaan tutkia nestekromatografialla (Lacorte et al. 2003). Butler & Dal Pont (1992) sekä Virkki, Knuutinen ja Hyötyläinen (1994) ovat tutkineet AOX-yhdisteiden määrittämistä sellutehtaan jätevesistä käänteisfaasinestekromatografialla. Butlerin ja Dal Pontin (1992) tutkimuksessa kloorifenolisten yhdisteiden kromatografinen erotus sellu- ja paperitehtaan jätevesistä ja vastaanottavista vesistöistä optimoitiin kokeellisesti. Virkki et al. (1994) määrittivät HPLC-analyysillä klooriligniinejä kloorivalkaisuprosessin eri vaiheissa ja tehtaan poistovirrassa. (Butler & Dal Pont 1992; Virkki et al. 1994) Taulukossa II esitetään näiden tutkimusten vertailu.

Taulukko II AOX-yhdisteiden määrittämiseen sellu- ja paperiteollisuuden jätevesistä käytetyt nestekromatografiset menetelmät (Lacorte et al. 2003).

Yhdisteet	Jätevesi	Esikäsittely	Käytetyt kolonnit	Detektorit	Talteenotto [%]	Lähde
Klooriligniinit	Sulfaattisellutehtaan jätevedet	pH:n säätö, Sentrifugointi, suodatus, CuO, SPE	Esikolonne (partikkelikoko 40 µm) HPLC (250×4.6 mm, partikkelikoko 5 µm)	DAD	-	Virkki et al. 1994
Kloorifenolit	Sellu- ja paperitehtaan jätevesi	pH:n säätö, Sentrifugointi, SPE	Esikolonne (30×4,6 mm) HPLC (100×8 mm)	Amperometrinen	84-100	Butler & Dal Pont 1992

Kuten taulukosta II nähdään, Butler & Dal Pont (1992) saavuttivat tutkimuksessaan hyvän kloorifenolien talteenottotuloksen sellu- ja paperitehtaiden jätevesinäytteistä. LC-kolonnissa käytetty stationäärifaasi koostui silikapartikkeleista, joiden pinnalle oli sidottu fenyyliryhmiä, ja liikkuvana faasina oli asetonitriili-asetatipuskuri (40:60, pH 5). Detektorina käytettiin amperometristä detektoria, jossa elektrodien välistä jännite-eroa mitattiin kahden rinnakkaisen lasihiilielektrodin avulla. Paperitehtaan jäteveden sisältämistä kloorifenoleista tunnistettiin 4,6-diklooriguaiakoli ja 2,4,6-trikloorifenoli. Sellutehtaan jätevesi sisälsi vähemmän kloorifenoleita, joissa on useita klooriryhmiä, ja vain 4,6-diklooriguaiakoli tunnistettiin. (Butler &

Dal Pont 1992) Virkin et al. (1994) tutkimuksessa jätevesinäytteet hapetettiin ensin kuparioksidin (CuO) avulla. Emäksiset hapetustuotteet erotettiin HPLC-kolonnissa (partikkelikoko 5 µm) ja havaittiin diodirividetektorilla. Eluenttina oli asetonitrili-fosfaattipuskuri, jonka pitoisuutta muutettiin ajon aikana, eli kyseessä oli gradienttiajo. Tutkimuksen tulokset osoittivat, että kaikissa näytteissä vanilliinia ja 6-kloorianiliinia oli CuO-hapettumistuotteista runsaimmin. (Virkki et al. 1994)

Taulukosta II havaitaan, että molemmissa tutkimuksissa näytteiden esikäsittelymenetelmänä käytettiin kiinteäfaasiuuttoa. Butlerin ja Dal Pontin (1992) tutkimuksessa kiinteänä faasina uuttopatruunassa käytettiin polymeeristä sorbenttia, joka aktivoitiin asetonitrilillä ja pestiin puhtaalla vedellä. Näyte injektoidiin patruunaan lasiruiskulla, jonka jälkeen kiinteä sorbentti huuhdottiin 5 ml:lla puhdasta vettä ja kuivattiin ohjaamalla 250 ml ilmaa patruunan läpi. Sitten kloorifenolit eluoiitiin asetonitrilillä patruunasta. Ennen LC-analyysiä uutettuun liuokseen lisättiin vielä 0,02 M asetaattipuskuria (pH 4,15) siten, että liuoksen tilavuudeksi saatiin 5 ml. (Butler & Dal Pont 1992) Virkin et al. (1994) tutkimuksessa hajoamistuotteet eluoiitiin uuttopatruunasta etyyliasetaatilla. Sitten etyyliasetaatit poistettiin typpellä, ja jäännös liuotettiin metanoliin (1 ml). Näytteitä säilytettiin pimeässä ja viileässä ennen HPLC-analyysiä. (Virkki et al. 1994)

Butler ja Dal Pont (1992) havaitsivat, että eluentin pH vaikuttaa merkittävästi hitaasti eluoituvien monia klooriryhmiä sisältävien kloorifenolien retentioon eli pidäytymiseen LC-kolonnissa. Ensin näytteiden pH säädettiin arvoon 2,8 rikkihapon avulla. Sellu- ja paperitehtaan jätevesi sentrifugoitiin (1500 g, 15 min) happokäsittelyssä syntyneiden hiukkasten poistamiseksi. (Butler & Dal Pont 1992) Myös Virkin et al. (1994) tutkimuksessa jätevesinäytteet sentrifugoitiin ennen uuttoa, minkä jälkeen ne suodatettiin 0,45 µm:n suodatinmembraanilla. Näytteiden pH säädettiin arvoon 10,0, jotta vetysiltoja ja aggregaatteja ei muodostuisi ultrasuodatusprosessin aikana. Membraanijärjestelmässä kaikki näytteet jaettiin kolmeen fraktioon niiden molekyyli-painon perusteella. Näytteet pakastekuivattiin, ja jäljelle jääneet massat punnittiin. Näytteet säilytettiin jäädytettynä analyysiä varten. (Virkki et al. 1994)

Näiden tutkimusten perusteella voidaan päätellä, että kiinteäfaasiuutto soveltuu sellu- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteen esikäsittelymenetelmäksi klooripitoisten orgaanisten yhdisteiden määrittämiseksi. Sellutehtaan biologisesti käsitellystä jätevedestä tulee poistaa hiukkaset ennen uuttoa sentrifugoimalla. Butlerin ja Dal Pontin (1992) mukaan jätevesinäytteiden pH vaikuttaa suurimolekyylisten AOX-yhdisteiden retentioon, ja tässä tutkimuksessa saavutettiin hyviä talteenottotuloksia siten, että näytteiden pH säädettiin arvoon 2,8 (Butler & Dal Pont 1992).

3.3.2 Kloridi- ja sulfaatti-ioni

Sellun kloorivalkaisu on merkittävä vesistöjen saastumisen syy. Klooridioksidi on yleinen valkaisukemikaali, jonka sivutuotteena syntyy esimerkiksi kloridia (Cl^-) jäteveeseen. Näillä ioneilla on tärkeä rooli ympäristövaikutustensa vuoksi. (Sullivan & Douek 1998) Erilaisia rikkiyhdisteitä käytetään sellunvalmistuksessa, ja kun nämä rikkipitoiset yhdisteet pääsevät jäteveden mukana ympäristöön, sulfiitti ja sulfaatti pelkistyvät helposti sulfidiksi, joka aiheuttaa muun muassa myrkyllisyyttä, hajuhaittoja ja korroosiota. (Stephenson et al. 1993)

Ionikromatografialla on tutkittu sellu- ja paperiteollisuuden jätevesianalytiikassa melko paljon jäteveden sisältämien rikki- ja klooriyhdisteiden määriä. IC-menetelmät mahdollistavat monien eri ionien kvantitatiivisen analyysin näistä jätevesistä. Analyysi vaatii yleensä kahta tai kolmea eri kolonnia ja detektoria. (Sullivan & Douek 2004) Taulukossa III esitetään aiempia tutkimuksia, joissa ionikromatografiaa on käytetty sulfaatti- ja kloridi-ionien määrittämiseen sellu- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Taulukossa mainittu trapkolonni on kolonni, joka poistaa eluentista anioniset epäpuhtaudet, jotka häiritsevät tutkittavien yhdisteiden analysointia (Thermo Fisher Scientific 2012).

Taulukko III Käytetyt ionikromatografiset menetelmät kloridi- ja sulfaatti-ionien määrittämiseksi sellu- ja paperiteollisuuden jätevesistä.

Ionit	Jätevesi	Esikäsitely	Käytetyt kolonnit	Eluentti	Detektorit	Talteenotto [%]	Lähde
Cl^- ja SO_4^{2-}	Sulfaatisellutehtaan valkaisun jätevesi	Huuhtelu He :lla ja laimennus vedellä	Esikolonni (25×4 mm) ja IC (250×4 mm)	25 mM H_3BO ja $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	UV-Vis, supressoitu johtokyky	n. 95-106	Sullivan & Douek (1998)
SO_4^{2-}	Sellutehtaan viherlipeä	Laimennus	Metallinpoistokolonni ja IC	3 mM NaHCO_3 ja 2.4 mM Na_2CO_3	Supressoitu johtokyky	-	Easty & Johnson (1987)
SO_4^{2-}	Valko- ja mustalipeä	Laimennus	Esikolonni (50×4 mm) ja IC (250×4 mm)	1.3 mM Na_2CO_3 , 6 mM NaOH ja 1.58 mM p-syanofenolia	Supressoitu johtokyky	-	Utzman (1993)

Ionit	Jätevesi	Esikäsitely	Käytetyt kolonnit	Eluentti	Detektorit	Talteenotto [%]	Lähde
SO ₄ ²⁻	Sellutehtaan musta- ja viherlipeä, sanomalehtipaperitehtaan nollavesi	Laimennus 1 % isopropanolilla	Esikolonne ja IC (partikkelikoko 15 µm)	2.25 mM Na ₂ CO ₃ ja 2.8 mM NaHCO ₃	Suppressoitu johtokyky	n. 96-100	Douek et al. (1993)
Mm. Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Mustalipeä	Laimennus ja suodatus	Trapkolonne (24 mm×9 mm), esikolonne (50×4 mm) & IC (250×4 mm)	60 mM NaOH	Johtokyky	Lähes 100	Käkölä et al. (2008)

Taulukosta III nähdään, että tutkittavien anionien määrittämiseksi sellu- ja paperiteollisuuden jätevesistä näytteet on aiemmissa tutkimuksissa yleisimmin laimennettu vedellä. Yleensä laimentamiseen on käytetty vettä, josta on poistettu liuenneet kaasut. Esimerkiksi Eastyn & Johnsonin (1987) tutkimuksessa sellutehtaan viherlipeä laimennettiin ennen analyysiä tislattulla vedellä, josta liennut happi oli poistettu. Näytteet laimennettiin suhteessa 1:200 - 1:2000 riippuen niiden sulfaattipitoisuudesta. (Easty & Johnson 1987)

Detektorina on yleisimmin käytetty johtokykydetektoria, joka on varustettu supressorilla sen herkkyuden parantamiseksi. Supressorit vähentävät taustakohinaa. (Saari-Nordhaus & Anderson Jr 2002) Käkölän et al. (2008) mukaan johtokykydetektorin vahvuuksia ovat herkkä tunnistus, nopeus ja mahdollisuudet määrittää samanaikaisesti monen tärkeän ionin kuten sulfaatin ja kloridin määrää jätevesistä (Käkölä, Alen, Isoaho & Matilainen 2008).

Sekä Douek et al. (1993) että Easty & Johnson (1987) totesivat tutkimuksissaan, että sulfaatin määrittämisessä virheitä tuloksiin voi aiheutua esimerkiksi sulfiitin (SO₃²⁻) hapettumisesta sulfaatiksi. Molemmista tutkimuksista hapettumisen vaikutuksia voitiin vähentää analysoimalla näytteet välittömästi laimennuksen jälkeen. Douekin et al. (1993) tutkimuksessa sulfiitin hapettumisen estämiseksi sekä varastoitaviin näytteisiin että laimennusveteen lisättiin isopropanolia. Douekin et al. (1993) mukaan laimentamisen jälkeen sulfaatit pysyivät suhteellisen stabiileina. Myös Easty ja Johnson (1987) havaitsivat, että sulfaatit pysyivät stabiileina näytteissä ainakin puoli tuntia laimennuksen jälkeen, kun laimentamiseen oli käytetty vettä, josta liennut happi

on poistettu. Pitkällä aikavälillä stabiilisuus parani huomattavasti jäädytyksen tai viilennyksen myötä. (Douek, Sullivan & Ing 1993; Easty & Johnson 1987)

Menetelmän, jossa sekä kloridin että sulfaatin pitoisuuksia jätevedessä on tutkittu, ovat esittäneet Sullivan & Douek (1998) sekä Käkölä et al. (2008). Molemmissa tutkimuksissa on saavutettu hyvät talteenottotulokset. Sullivanin & Douekin (1998) tutkimuksessa kiinnostavat ionit, eli kloridi- ja sulfaatti-ioni sekä useat muut anionit voitiin analysoida yhdellä isokraattisella ajolla valkaisuolosuhteiden eri vaiheiden jätevesistä. Anionit erotettiin kahdessa sarjaan kytketyssä IC-kolonissa. Kolonneista poistuva liuos johdettiin ensin UV-Vis-detektoriin ja sitten supressoituun johtokykydetektoriin. Analyysiä varten näytteet huuhdeltiin heliumilla valkaisuaineena käytetyn ClO_2 :n poistamiseksi. Huuhtelun aikana näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla voimakkaasti. (Sullivan & Douek 1998)

Käkölän et al. (2008) tutkimuksessa useita anioneja määritettiin kvantitatiivisesti sellutehtaiden mustalipeästä. Mustalipeänäytteitä säilytettiin pakastettuina, ja ennen laimennusta puhtaalla vedellä ne lämmitettiin huoneenlämpöön ja sekoitettiin huolellisesti. Ennen analyysiä näytteet suodatettiin $0.45 \mu\text{m}$:n suodattimella. Näytteet puhdistettiin esikolonissa ja trapkolonnissa, joka poistaa näytteestä anionisia yhdisteitä, jotka voisivat häiritä tutkittavien yhdisteiden analyysiä. Tutkittu jätevesi oli mustalipeää, joka sisältää paljon kompleksisia yhdisteitä ja muun muassa kiintoaineita. Laimentamisen lisäksi tässä tutkimuksessa näytteet suodatettiin $0.45 \mu\text{m}$:n suodattimella kiinteiden hiukkasten poistamiseksi. (Käkölä et al. 2008)

Aiempien tutkimusten perusteella biologisesti käsitellyn jäteveden esikäsitteilyksi voi riittää laimennus puhtaalla vedellä, josta liennut happi on poistettu. Eastyn ja Johnsonin (1987) mukaan vettä, josta on poistettu liennut happi, voidaan käyttää näytteiden laimentamiseen, jos näytteet injektoidaan ionikromatografiin nopeasti laimennuksen jälkeen. Tällöin sulfiitin hapettumisen vaikutuksia tuloksiin ei havaittu. Tutkimuksessa laimentamista vedellä, jossa on liennuttua happea, ei suositeltu. (Easty & Johnson 1987)

3.3.3 Alumiini

Suurin osa sellu- ja paperitehtaiden jätevesien sisältämästä alumiinista on peräisin paperinvalmistuksessa käytetystä, pääosin alumiiniyhdisteistä koostuvasta kaoliinista sekä jätevedenpuhdistuksessa flokkusaineena käytetystä alumiinista (Tria, Haddad & Nesterenko 2008). Alumiinin vapautumisella ympäristöön on ekotoksikologisia vaikutuksia. Vedessä alumiini hydrolysoituu muodostaen happoina toimivia komplekseja, mikä johtaa maaperän ja vesistöjen hap-

pamoitumiseen (Motellier & Pitsch 1994). Maaperään liuenneena happamissa olosuhteissa alumiinin tiedetään olevan myrkyllistä monille kasveille. Lisäksi vesistöjen kohonneiden alumiinipitoisuuksien on osoitettu aiheuttavan kalojen sukupuuttoa. (Tria et al.2008)

Alumiinin pitoisuuksia on tutkittu ionikromatografialla vain vähän paperiteollisuuden jätevesissä. Sen erottaminen ionikromatografialla on ollut aiemmin haasteellista, sillä se esiintyy yleensä kolmenarvoisena ionina (Al^{3+}), joka sitoutuu voimakkaasti kationinvaihtohartseihin (Alltech 1998). Taulukossa IV esitetään alumiinin määrittämiseen vesinäytteistä käytettyjä ionikromatografisia menetelmiä.

Taulukko IV Käytetyt ionikromatografiset menetelmät alumiinin määrittämiseksi.

Yhdisteet	Matriisi	Esikäsitely	Käytetyt kolonnit	Eluentti	Detektorit	Talteenotto [%]	Lähde
Liuennot alumiini	Paperitehtaan nollavesi	Suodatus (0,45 μ m), pH:n säätö	IC (200×4 mm, partikkelikoko 5 μ m) ja kelatoiva IC (250×4.0 mm, partikkelikoko 4.5 μ m)	KCl - HNO ₃	DAD	n. 99	Tria et al. (2008)
Alumiini	Joki- ja juomavesi	Esikonsentroidi, Suodatus (0,45 μ m)	IC (50 × 3 mm)	1 mM Ce(NO ₃) ₃ - 3 mM HNO ₃	Epäsuora UV (254 nm)	-	Litvina et al. (1995)
Alumiini ja sen fluori-kompleksit	Luonnonvedet	Suodatus (0,45 μ m), pH:n ja ionivahvuuden säätö	Esikolonne, IC ja jälkikolonne	0.5 M NH ₄ Cl - 0.01 M HCl	UV-Vis (310 nm)	-	Motellier & Pitsch (1994)
Alumiini	Synteettiset vesiliuokset	pH:n ja ionivahvuuden säätö	IC (4,6 × 200 mm) ja jälkikolonne	0.7 M NH ₄ Cl - HCl	UV-Vis (310 nm)	-	Bertsch & Anderson (1989)

Kaikkien alumiinin eri muotojen erottaminen ja tunnistaminen on erittäin haastavaa, joten yleensä tutkimuksissa on määritetty vain alumiinin liukoiset pysymättömät muodot. Ennen määrittystä ne tulee muuttaa detektorilla havaittaviksi muodoiksi. Tämä voidaan toteuttaa joko lisäämällä näytteeseen sopivaa kompleksinmuodostajaa tai esikonsentroidimalla näyte kelatoivalla ioninvaihtohartsilla kuten taulukossa IV esitettyssä Tria et al. (2008) tutkimuksessa. Kelatiossa orgaaninen aine muodostaa kationin kanssa kompleksin. Kelatoivat aineet sisältävät

ainakin kaksi funktionaalista ryhmää, jotka pystyvät muodostamaan kovalenttisia sidoksia luovuttamalla elektroniparin kationille. (Higson 2004, 102)

Kelatoivan ioninvaihtajan käyttö mahdollisti Trian et al. (2008) tutkimuksessa alumiinin erotuksen ja esikonsentroidin kompleksisista näytteistä, jotka sisältävät paljon alkali- ja maa-alkalimetallisuoloja. Paperitehtaan jätevedestä voitiin tunnistaa alumiinin kaksi eri muotoa, joista toinen oli vapaa alumiini ja toinen inertti. Laitteistoon kuului kaksi kolonnia. Kationinvaihtokolonnissa stationäärifaasi koostui 4.5 µm:n kokoisista silikapartikkeleista, jotka oli päällystetty polybutadieeni-maleiinihapolla ja kelatoivassa kolonnissa iminodietikkahapporyhmiä sisältävistä silikapartikkeleista (5 µm). Eluenttina oli typpihappo- ja kaliumkloridiliuosten seos. Kelatoivan ioninvaihtajan erotuskykyyn vaikuttivat eluentin pH ja ionivahvuus sekä kolonnin lämpötila. Trian et al. mukaan alumiinin tehokas erotus IC:lla vaatii korkean lämpötilan (yli 60 °C), sillä alumiinin vuorovaikutus kelatoivien ioninvaihtajien kanssa tapahtuu hyvin hitaasti. Kyseisessä tutkimuksessa kolonnin lämpötila oli 71 °C. (Tria et al. 2008)

Litvina, Voloschik & Rudenko (1995) esikonsentroidivat näytteet kiinteällä kompleksinmuodostajalla, jossa oli iminodiasetaattiryhmiä. Muissa taulukossa IV esitetyissä tutkimuksissa alumiinikompleksien tunnistaminen vaati kationinvaihtokolonnin lisäksi jälkikolonnin. Jälkikolonnissa analyttisestä kolonnista poistuva näytteen ja eluentin seos sekoitetaan komplekseja muodostavan reagenssin kanssa ennen detektoria (Merck). Sekä Bertsch & Anderson (1989) että Motellier & Pitsch (1994) käyttivät jälkikolonnissa reagenssina Tironia (4,5-dihydroksibentseenidisulfonihappoa), sillä se muodostaa alumiinin kanssa pysyviä kompleksiyhdisteitä, jotka voidaan tunnistaa spektrofotometrisesti (Motellier & Pitsch 1994). Kaikissa tutkimuksissa detektorina on käytetty UV- tai UV-Vis-detektoria.

Taulukossa IV esitetyistä tutkimuksista suurimmassa osassa näytteiden pH:n ja ionivahvuuden säätö oli osana esikäsitelyä. Alumiini muodostaa vesiliuoksessa hydroksidikomplekseja, joiden muoto riippuu vahvasti pH:sta. Koska näytteiden ja eluentin pH ja ionivahvuus vaikuttaa erottumiseen, näytteiden pH on aiemmissa tutkimuksissa säädetty optimoituun arvoon sen mukaan, mitä komplekseja on pyritty muodostamaan ja analysoimaan. Esimerkiksi kahdenarvoista hydroksikompleksia ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$) muodostuu pH-arvossa 2,5 (Tria et al. 2008). Luonnonvesi- ja paperitehtaan jätevesinäytteet on aiemmissa tutkimuksissa myös suodatettu partikkelien poistamiseksi ennen IC-kolonneihin injektointia.

Aiempien tutkimusten perusteella voidaan päätellä, että alumiinin kromatografinen määrittäminen vaatii kompleksinmuodostusta esimerkiksi jälkikolonnissa. Taulukosta IV voidaan päätellä,

että sellutehtaan biologisesti käsitelty jätevesi tulee suodattaa, jonka jälkeen sen pH tulee asettaa haluttuun arvoon ennen injektointia IC-kolonnein. pH-arvoon vaikuttaa se, mitä alumiini-komplekseja halutaan muodostaa ja analysoida.

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä kandidaatintyössä selvitettiin vaadittavat esikäsittelymenetelmät sellutehtaan jätevesinäytteille korkean erotuskyvyn nestekromatografista tai ionikromatografista analyysiä varten. Työssä tarkasteltiin laiteyhdistelmää, jossa korkean erotuskyvyn nestekromatografi ja ionikromatografi ovat yhteydessä massaspektrometriin. Tutkittavat yhdisteet olivat AOX-yhdisteet, eli halogenoidut orgaaniset yhdisteet, alumiini sekä kloridi- ja sulfaatti-ioni. Työ on kirjallisuuskatsaus, jossa vaadittavat näytteiden esikäsittelymenetelmät näiden yhdisteiden määrittämiseksi selvitettiin aiempien tutkimusten perusteella.

Aiempien tutkimusten perusteella voitiin päätellä, että kiinteäfaasiuutto soveltuu esikäsittelymenetelmäksi AOX-yhdisteiden määrittämiseksi sellutehtaan jätevesistä. Hiukkasten poistamiseksi ennen kiinteäfaasiuuttoa näytteet tulee sentrifugoida. pH vaikuttaa kloorifenolien retentioon LC-kolonnissa, joten myös pH:n säätö ennen uuttoa on tarpeen. Kloridi- ja sulfaatti-ionien kvantitatiivista määrittämistä varten biologisesti käsitellyt jätevesinäytteet tulee laimentaa ennen analyysiä puhtaalla vedellä, josta liuenneet kaasut on poistettu. Erityisesti sulfaatti-ionien määrittämistä varten näytteiden säilytysajan tulee olla mahdollisimman lyhyt, sillä ne voivat pelkistyä sulfidi-ioneiksi säilytyksen aikana. Liuenneen alumiinin tunnistaminen vaatii kompleksien muodostamista esimerkiksi jälkikolonnissa. Ennen analysointia aiemmissä tutkimuksissa jätevesi- ja luonnonvesinäytteet on yleisimmin suodatettu, jonka jälkeen näytteiden pH:ta on säädetty. Näytteiden pH vaikuttaa siihen, millaisia komplekseja alumiini muodostaa vesiliuoksessa.

Alumiinin pitoisuuksia sellu- ja paperiteollisuuden jätevesistä on tutkittu aiemmin vain vähän ionikromatografisesti. Jatkotutkimuksissa voitaisiin selvittää tarkemmin, millainen esikäsittely sellu- ja paperiteollisuuden erilaisille jätevesinäytteille vaaditaan ja mitkä ovat optimaaliset olosuhteet mahdollisimman hyvän alumiinin talteenoton saavuttamiseksi nestekromatografisesti. Myös kiinteäfaasimikrouuton soveltuvuutta sellu- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteiden esikäsittelymenetelmäksi AOX-yhdisteiden nestekromatografista määrittämistä varten voitaisiin tutkia kokeellisesti.

LÄHDELUETTELO

Alltech. 1998. Application note #A008 - Determination of Aluminium by Ion Chromatography [verkkoaineisto]. [Viitattu 26.3.2019] Saatavissa: <http://www.dongmyung.co.kr/appl/A0008.pdf>.

Ashrafi, O., Yerushalmi, L. & Haghghat, F. 2015. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*, Vol. 158, 146-157.

Bajpai, P. 2011. Biological Treatment of Pulp and Paper Mill Effluents. Teoksessa: Bajpai, P. Biotechnology for Pulp and Paper Processing. Berlin, Germany: Springer. 211-261. [Viitattu 12.1.2019].

Bertsch, P.M. & Anderson, M.A. 1989. Speciation of Aluminum in Aqueous Solutions Using Ion Chromatography. *Analytical Chemistry*, Vol. 61, 535-539.

Braithwaite, A. & Smith, F. 1985. Chromatographic Methods. 4th edition. London, UK: Chapman & Hall. 414 s. ISBN 0-412-26770-5.

Bukh, C. 2018. Sample Preparation in Ion Chromatography. Thermo Fisher'n seminaarimateriaali.

Butler, E.C.V. & Dal Pont, G. 1992. Liquid chromatography—electrochemistry procedure for the determination of chlorophenolic compounds in pulp mill effluents and receiving waters. *Journal of Chromatography A*, Vol. 609 (1-2), 113-123.

Buzzini, A.P. & Pires, E.C. 2007. Evaluation of a upflow anaerobic sludge blanket reactor with partial recirculation of effluent used to treat wastewaters from pulp and paper plants. *Biore-source Technology*, Vol. 98 (9), 1838-1848.

Dasgupta, P. K., Shelor, C. P. & Liao, H. 2013. Ion Chromatography Yesterday and Today: Detection. *Advances in ion chromatography*, Vol. 31 (4), 23-26.

Douek, M., Sullivan, J. & Ing, J. 1993. Effect of Sample-Related Sources of Error on the Analysis of Pulp and Paper Mill Process Liquids by Ion Chromatography: Part I—Determination of Sulphur Species. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 13(3), 439-462.

Easty, D.B. & Johnson, J.E. 1987. Recent Progress in Ion chromatographic analysis of pulping liquors: determination of sulfide and sulfate. *Tappi journal*, Vol.70(3), 109-111.

Higson, S. P. J. 2004. Analytical chemistry. New York, USA: Oxford University Press. 453 s. ISBN 978-0-19-850289-0.

Horvath, C. High-Performance Liquid Chromatography – Advances and perspectives. vol. 1, 1st Ed. Academic Press, New York. 1980. p. 2-3.

Hitachi High-Technologies Corporation. 7. Principle and Feature of Various Detection Methods [verkkoaineisto]. [Viitattu 11.5.2019] Saatavissa: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/lc/basic/course7.html>.

Howe, I., Williams, D. & Bowen, R. 1981. Mass Spectrometry: Principles and Applications. 2nd edition. UK. McGraw-Hill Inc. 276 s. ISBN 0-07-070569-0.

Käkölä, J. M., Alen, R. J., Isoaho, J. P. & Matilainen, R. B. 2008. Determination of low-molecular-mass aliphatic carboxylic acids and inorganic anions from kraft black liquors by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1190, 150–156.

Lacorte, S., Latorre, A., Barceló, D., Rigol, A., Malmqvist, A. & Welander, T. 2003. Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22 (10), 725-737.

Lehtonen, P. & Sihvonen, M. 2004. Laboratorioalan analyttinen kemia. 1. painos. Helsinki: Opetushallitus. 239 s. ISBN 952-13-2135-0.

Lindholm-Lehto, P.C., Knuutinen, J.S., Ahkola, H.S.J. & Herve, S.H. 2015. Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 22 (9), 6473–6499.

Litvina, M.L., Voloschik, I.N. & Rudenko, B.A. 1995. Determination of aluminium in natural waters by single-column ion chromatography with indirect UV detection. *Journal of Chromatography A*, Vol. 706, 307-313.

Merck. Post Column Reaction [verkkoaineisto]. [Viitattu 26.3.2019]. Saatavissa: <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=110944704>.

Metsäteollisuus ry. 2017. Vesi on metsäteollisuudelle elintärkeää [verkkoaineisto]. [Viitattu 31.3.2019]. Saatavissa: <https://www.metsateollisuus.fi/edunvalvonta/ymparisto-ja-vastuullisuus/tehtaiden-ymparistoasiat/vesi-metsateollisuudelle-elintarkeaa/>.

- Motellier, S. & Pitsch, H. 1994. Determination of aluminium and its fluoro complexes in natural waters by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 660, 211-217.
- Nasef, M.M. & Ujang, Z. 2011. Introduction to Ion Exchange Processes. Teoksessa: Inamuddin & Luqman, M. (toim.) Ion exchange technology [e-kirja]. Berlin, Germany: Springer. 1-39. [Viitattu 28.1.2019].
- Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of The Total Environment*, Vol. 333 (1-3), 37-58.
- Poole, C. & Poole, S. 1991. Chromatography today. New York, USA: Elsevier Science Publishers B.V. 1026 s. ISBN 0-444-89161-7
- Ragunathan, R. & Swaminathan, K. 2003. Biological treatment of a pulp and paper industry effluent by *Pleurotus* spp. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Vol. 20(4), 389-393.
- Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S. & Barceló, D. 2002. Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol. 963 (1–2), 265-275.
- Saari-Nordhaus, R. & Anderson Jr, J.M. 2002. Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection. *Journal of Chromatography A*, Vol. 956(1–2), 15-22.
- Sarafraz-Yazdi, A. & Amiri, A. 2010. Liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29(1), 1-14.
- Savant, D.V, Abdul-Rahman, R. & Ranade, D.R. 2006. Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, Vol. 97(9), 1092-1104.
- Skoog, D. & Holler, F. & Nieman, T. 1998. Principles of Instrumental Analysis. 5th edition. Belmont, California, USA: Thomson Learning Inc. 849 s. ISBN 0-03-002078-6.
- Small, H. 1990. Ion Chromatography. New York, USA: Plenum Press. 276 s. ISBN 0-306-43290.

- Stephenson, R., Branion, R. & Pinder, K. 1993. Anaerobic 35-Degrees-C and 55-Degrees-C Treatment of a BCTMP TMP Effluent - Sulfur Management Strategies. *Water Science and Technology*, Vol. 29(5-6), 433-445.
- Sullivan, J. & Douek, M. 1998. Determination of inorganic chlorine species in kraft mill bleach effluents by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 804(1-2), 113–121.
- Sullivan, J. & Douek, M. 2004. Analysis of hydroxide, inorganic sulphur species and organic anions in kraft pulping liquors by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1039(1–2), 215-225.
- Suomi, J. 2009. Kemiallisen näytteen esikäsittely. Helsinki: Kustannusosakeyhtiö Otava. 162 s. ISBN 978-951-1-23681-8.
- Swartz, M.E. UPLC™ : An Introduction and Review. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, Vol. 28(7-8), 1253-1263.
- Thermo Fisher Scientific. 2012. Dionex Anion Trap Columns – Product Manual [verkkoaineisto]. [Viitattu 10.5.2019]. Saatavissa: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-032697-09-IonPac-Anion-Trap-Columns.pdf>.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M. & Forster, C. F. 2001. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, Vol. 77 (3), 275-286.
- Tria, J., Haddad, P.R. & Nesterenko, P. N. 2008. Determination of aluminium using high performance chelation ion chromatography. *Journal of Separation Science*, Vol. 31, 2231–2238.
- Utzman, S. 1993. Improved analysis of process liquors for the pulp and paper industry by ion chromatography. *Journal of Chromatography*, Vol. 640, 281-292.
- Vieillescazes, C., Sierra, I. & Morante-Zarcero, S. 2013. Separation Techniques. Teoksessa: Varela, E.A. (toim.) Conservation Science for the Cultural Heritage : Applications of Instrumental Analysis [e-kirja]. Berlin, Germany: Springer. 15-35. [Viitattu 4.2.2019].
- Virkki, L., Knuutinen, J. & Hyötyläinen, J. 1994. Characterization of Chlorolignins in Bleached Kraft Pulp Mill Effluents Using Elemental Analysis and Fingerprinting by CuO Oxidation And Hplc. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 56(2), 133-147.